

## **Использование термодинамики для изучения, прогнозирования и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров**

© 1995 г. А.А.Пупышев, В.Н. Музгин

Уральский государственный технический университет

620002 Екатеринбург, ул.Мира, 19

Кафедра физико-химических методов анализа Уральского государственного технического университета (УГТУ–УПИ) организована в мае 1949 г. в составе физико-технического факультета, созданного с целью подготовки инженеров для предприятий Минсредмаша. Первым заведующим кафедрой был Ю.В. Карякин (1907 – 1988 гг.), профессор, докт. хим. наук, лауреат Государственной премии. С января 1950 г. по 1976 г. кафедрой заведовал В.Л. Золотавин (1906 – 1978 гг.), ученик Н.А. Тананаева, защитивший в 1958 г. докторскую диссертацию на тему “Исследования в области аналитической химии ванадия”. В 1981 г. сотрудниками кафедры опубликована монография “Аналитическая химия ванадия”.

С 1960 г. на кафедре начаты исследования в области атомно-эмиссионной (АЭ) и атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии, в том числе изучение процессов переноса пробы и возбуждения спектров в плазме электрических разрядов и пламени. Из большого числа работ, проведенных на кафедре по этому направлению, необходимо отметить разработку аэрозольно-искрового метода анализа суспензий [1], исследование процессов в разряде с полым катодом и создание двойного полого катода (разделенные и независимые катоды для испарения проб и возбуждения спектров) [2], исследование характеристик дугового и высокочастотного факельного плазмотронов и разработка способов определения содержания основных компонентов на примере анализа магнитных сплавов [3].

С 1970 г. начаты работы по изучению возможностей вольфрамового спирального атомизатора (ВСА), использованного сначала для получения максимальной мгновенной плотности атомов в полой катодной, а затем и в атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной (АФ) спектроскопии. Особенности этого атомизатора (возможность достижения скорости нагрева до  $10^6$  К/с, размещение в центре просвечивающего пучка света, использование атомизатора в качестве пробоотборника и датчика процесса высушивания анализируемого раствора и др.) потребовали разработки принципиально новой регистрирующей системы, а также детального исследования и оптимизации всех этапов анализа [4–6]. В настоящее время на УЭМЗ (г.

Екатеринбург) серийно выпускают атомно-абсорбционный спектрофотометр с ВСА и ПЭВМ “СПИРАЛЬ-14”. Прибор имеет хорошие эксплуатационные характеристики, в десятки раз дешевле импортных спектрофотометров и может быть широко использован в экологии, контроле качества продуктов питания, медицине, геологии, металлургии и других отраслях промышленности.

С 1975 г. сотрудники кафедры занимаются созданием и выпуском Государственных стандартных образцов (ГСО) состава материалов ядерной энергетики, необходимых для метрологического обеспечения методов их спектрального анализа на производстве. К настоящему времени внесены в Госреестр средств измерений и внедрены в промышленность 8 комплектов ГСО (оксиды U, Zr, Ta и Be, карбонат лития, графит и угольный порошок, платина). Работы в этом направлении продолжаются.

С 1984 г. на кафедре начаты систематические исследования по применению равновесной термодинамики и термодинамического моделирования для описания термохимических процессов в источниках атомизации и возбуждения спектров (ИАВС). Это направление работ кафедры более подробно рассмотрено в настоящей статье.

**Постановка задачи.** Для понимания элементарных этапов, протекающих в ходе весьма сложных преобразований “анализируемая проба – аналитический сигнал”, и поиска путей улучшения пределов обнаружения и правильности анализа методами АА, АЭ и АФ спектроскопии необходимо тщательное исследование всех стадий физико-химических процессов, протекающих в ИАВС. Это является важной предпосылкой развития методов атомной спектроскопии и в дальнейшем. Мощным инструментом исследования процессов в ИАВС может быть, по нашему мнению, равновесная термодинамика.

Обзор публикаций, посвященных использованию термодинамики для изучения, прогнозирования и управления термохимическими процессами в атомно-абсорбционной [7] и атомно-эмиссионной спектроскопии [8, 9], показал, что здесь, как и в других областях науки и техники, можно выделить четыре уровня термодинамического (ТД) подхода, различающихся как по сложности применяемого ТД аппарата, так и по категориям решаемых задач.

**I УРОВЕНЬ.** Сопоставление наблюдаемых эффектов и явлений с табличными ТД данными, что позволяет выдвинуть простейшие предположения о механизме протекающих процессов и, иногда, определить их лимитирующие стадии.

**II УРОВЕНЬ.** Выделение доминирующей термохимической реакции, расчет вероятности ее протекания и определение возможного выхода продуктов этой реакции. Равновесие ТД системы в целом не рассматривается.

**III УРОВЕНЬ.** Расчет полного равновесного состава ТД системы путем решения системы уравнений состояния с использованием констант равновесия на основе равенства химических потенциалов компонентов. Это дает возможность определить вклад в термохимический процесс каждой реакции, найти равновесные парциальные давления газообразных  $p(x)$  и мольные доли конденсированных веществ, средние молекулярные массы газовой фазы и всей ТД системы, ее объем, энтальпию, внутреннюю энергию и другие характеристики.

**IV УРОВЕНЬ.** Термодинамическое моделирование (**ТДМ**) термохимических процессов в многокомпонентной гетерогенной равновесной системе на основе методов расчета ее полного равновесного состава путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии ТД системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ. Алгоритм решения позволяет моделировать процессы равновесного нагревания до заданной температуры или при заданном уровне энергии, горение топлив, изотропическое равновесное расширение до заданного давления. При всех вариантах расчета находят равновесный химический состав ТД системы и определяют ряд ее параметров, как и на III уровне ТД подхода. Трудоемкость проведения расчетов здесь существенно меньше, чем на III уровне, он более надежен, так как использует более общий критерий равновесия, производителен и информативен.

Наиболее часто применяемые к решению задач атомной спектроскопии I, и, особенно, II уровень ТД подхода [7–9], по нашему мнению, еще далеко не исчерпали своих потенциальных возможностей, III уровень ТД подхода из-за трудности описания ТД систем с наличием конденсированных фаз применяют ограниченно для изучения состава пламен [8] и гипотетических дуговых плазм [9]. Использованию IV уровня ТД подхода препятствуют трудности организационно-экономического характера и практическое отсутствие методических приемов решения задач атомной спектроскопии в приложении к таким сложным динамическим неравновесным многокомпонентным гетерогенным системам, какими являются реальные ИАВС [10]. Однако

перспективность применения этого уровня подхода несомненна.

Наши работы последних лет были направлены на развитие современных теоретических приемов исследования, основанных на использовании равновесной термодинамики для описания термохимических процессов в наиболее распространенных ИАВС с целью их изучения, прогнозирования и управления ими для решения аналитических задач. Среди основных рассматриваемых вопросов можно выделить:

разработку и создание типовых методических приемов применения ТД подхода различных уровней для моделирования состояния реальных ТД систем, реализуемых в ИАВС;

ТД моделирование термохимического поведения широкого круга элементов в реальных ИАВС для объяснения наблюдаемых экспериментально явлений и систематизации знаний о протекающих процессах;

прогнозирование оптимальных условий определения элементов в известных ИАВС и теоретическое изучение аналитических возможностей перспективных ИАВС.

**Вольфрамовый спиральный атомизатор.** Работы сотрудников кафедры по созданию малогабаритного импульсного ВСА [11] инициировали исследования по применению ТД подхода различных уровней к задачам атомной спектроскопии. Особый интерес вызвала возможность целенаправленного воздействия на процесс атомизации элементов путем замены инертной атмосферы на восстановительную аргоно-водородную [12] или покрытия поверхности вольфрамовой спирали углеродом [13], что позволило расширить круг определяемых элементов и для некоторых из них резко улучшить пределы обнаружения (до 2 порядков величины).

Детальное рассмотрение термохимических процессов, протекающих на поверхности ВСА, дало возможность выделить доминирующие реакции атомизации каждого элемента [13–15] и рассчитать их равновесные температуры (теоретические температуры равновесия, ТД температуры начала взаимодействия [8]), соответствующие равенству нулю изобарно-изотермического потенциала реакции. При этом установлена линейная корреляция между значениями приведенных характеристических масс элементов (скорректированные по индивидуальным свойствам атомов и используемых спектральных линий экспериментальные значения характеристических масс) и равновесными температурами реакций атомизации. Зависимость наглядно иллюстрирует эффективность атомизации элементов и выполняется с большим коэффициентом корреляции.

Систематическое исследование

процессов диссоциации различных соединений и реакций атомизации элементов позволило установить, что существование вышеуказанной зависимости обусловлено общими ТД закономерностями, распространенными на большую группу реакций атомизации всех элементов.

1. Логарифмы парциальных давлений элементов  $\lg p(\text{Me})T$  над поверхностью соединений (оксидов, карбидов, сульфидов, нитридов и др.), испаряемых при одинаковой температуре  $T$ , линейно связаны с равновесными температурами реакций диссоциации их оксидов до свободных атомов  $T_r$  [16]. Отсюда следует, что для ВСА и других атомизаторов открытого типа процессы диссоциации и испарения конденсированных соединений и металлов с поверхности атомизатора определяют достигаемые пределы обнаружения элементов. Процессы установления равновесия в газовой фазе и соответствующие им изменения ее состава являются вторичными.

2. Равновесные температуры различных реакций атомизации элементов из оксидов (диссоциация, восстановление углеродом и водородом [17], молибденом, вольфрамом, ниобием, танталом и другими тугоплавкими металлами [18], используемыми в качестве материала атомизаторов) в стандартных и нестандартных ТД условиях линейно связаны между собой. Коэффициенты корреляции достигают значений 0.97 - 0.99, особенно для однотипных оксидов. Полученные таблицы расчетных равновесных температур реакций атомизации и аппроксимирующие формулы могут быть использованы для быстрой оценки возможности протекания высокотемпературных химических реакций в атомной спектроскопии.

Найденная для ВСА зависимость между приведенной характеристической массой элемента и равновесной температурой реакции атомизации позволила [13 - 15] доказательно оценить аналитические характеристики ВСА и возможности их улучшения: тип основной реакции атомизации, изменение пределов обнаружения при доступном регулировании парциальных давлений газообразных компонентов реакций и при целенаправленной реализации оптимальных для основной реакции атомизации условий.

Прием систематического сопоставления табличных ТД данных по диссоциации различных соединений элементов между собой с равновесными температурами реакций  $T_r$  оказался достаточно плодотворным [19]. Показано, что при диссоциации оксидов суммарное парциальное давление металлсодержащих форм существенно выше, чем при диссоциации карбидов. Это подтверждает сложившееся мнение о неблагоприятном воздействии

образования конденсированных карбидов на пределы обнаружения элементов в графитовой печи и особенно в дуге с графитовыми электродами. Однако для большинства элементов создаваемое при диссоциации карбидов  $p(\text{Me})T$  выше, чем при диссоциации оксидов. Следовательно, эффект образования карбидов благоприятен [16] для открытых электротермических атомизаторов типа ВСА, в которых компоненты диссоциирующей пробы попадают в аналитическую зону с меньшей температурой, чем температура поверхности атомизатора. В этом случае степень атомизации элементов в газовой фазе может только уменьшиться.

При испарении и диссоциации конденсированных оксидов логарифм парциального давления оксидных молекул в газовой фазе также линейно связан с температурой  $T_r$ . Следовательно, для наблюдения спектров оксидных молекул в открытых атомизаторах типа ВСА, что необходимо при экспериментальном исследовании испарения и атомизации элементов, можно выбирать элементы с заведомо высоким парциальным давлением оксидных форм (La, Si, Ba, Ge, Sn, Pb, Ga, Cd, Bi, In, Te и щелочные металлы) [6].

Особенности диссоциации оксидов, проявляющиеся в выделении в газовую фазу атомизатора меньшего или большего количества свободного кислорода (различие может достигать четырех порядков величины), можно использовать для подбора модификаторов проб, способствующих образованию конденсированных оксидов аналита и изменяющих допустимую температуру стадии пиролиза [16, 20]. Эти результаты подтверждены экспериментально [21].

Установлено [16], что между  $p(\text{Me})T$  достигаемыми при двух постоянных температурах испарения металлов или их соединений, наблюдается единая линейная зависимость, выполняемая с коэффициентом корреляции, близким к единице. Это позволяет проводить совместную обработку полученных разными авторами значений  $p(\text{Me})T$  с целью оценки эффективности атомизации элементов.

Сопоставлением табличных ТД данных по многим элементам также установлено, что  $p(\text{Me})T$ , создаваемое при диссоциации конденсированных нитридов, выше, чем в случае диссоциации соответствующих оксидов при той же температуре [22]. Следовательно, образование нитридов не может ухудшить пределы обнаружения элементов при замене аргоновой атмосферы атомизатора на азотную. Это позволяет аргументировано использовать защитную атмосферу азота для определения элементов с помощью ВСА. Некоторое ограничение накладывается только на элементы с высокими значениями температур  $T_r$ , что связано с большей

теплопроводностью азота по сравнению с аргоном и, следовательно, снижением максимальной температуры спирали атомизатора при ее импульсном нагреве разрядом батареи конденсаторов.

С использованием II уровня ТД подхода рассмотрены особенности стадии пиролиза на ВСА и в графитовой печи [23]. Исходя из принятого в этой работе допустимого уровня потерь определяемого элемента на данной стадии, сопоставлены парциальные давления металлосодержащих форм при диссоциации оксидов и испарении металлов для экспериментально установленных максимальных температур пиролиза. Показано, что для большинства элементов эти давления соответствуют предсказанному уровню потерь. Это позволяет в общем случае объяснить механизм потерь, однако не дает возможности принять во внимание и индивидуальные особенности данной стадии для каждого элемента из-за множественности вероятных путей процессов, что можно учесть только с использованием ТД подхода более высокого уровня.

ТД система, реализуемая в импульсном ВСА, имеет неравновесный и нестационарный характер. Но поскольку процессы атомизации определяются здесь в первую очередь реакциями на поверхности атомизатора, то, в соответствии с моделью Лэнгмюра, можно принять, что в данной граничной зоне устанавливается равновесие. Это позволяет в первом приближении применять равновесное ТД моделирование к изучению термохимических процессов, протекающих на поверхности ВСА и в непосредственной близости от нее.

Для решения задачи с использованием метода ТДМ оценены исходные соотношения компонентов в ТД системе, которые были уточнены с помощью корректировки серией расчетов с экспериментальными данными (изменением характеристических масс, сдвигом температуры появления аналитических сигналов, максимальной температурой стадии пиролиза) [24]. С использованием программы расчета многокомпонентного высокотемпературного гетерогенного равновесия "АСТРА-3" [25] и банка ТД данных ИВТАНТЕРМО выполнено ТДМ атомизации 23 элементов в трех режимах работы ВСА [24, 26]. Показано, что ТДМ в приложении к ВСА дает возможность объяснять и приближенно прогнозировать максимальную температуру стадии пиролиза, состав соединений, определяющих потери элементов, температуру появления аналитического сигнала, изменение характеристических масс при смене режима атомизации, влияние компонентов системы. Это подтвердило правомерность применения и необходимость развития традиционного равновесного ТД подхода к описанию процессов в электротермических

атомизаторах. Однако наблюдаемые расхождения экспериментальных и расчетных результатов по некоторым элементам привели к заключению о необходимости более точного обоснования исходных расчетных условий и разделения режимов ТДМ для разных стадий атомизации элементов [24].

Специальной серией расчетов впервые показано [27], что при использовании одинаковой ТД информации результаты ТДМ с помощью программных комплексов "АСТРА-3" и "СЕЛЕКТОР-2" [28], базирующихся на разных критериях (максимум энтропии и минимум изобарно-изотермического потенциала ТД системы соответственно), идентичны между собой.

Одним из важных вопросов теории и практики атомно-абсорбционной спектроскопии является определение роли тугоплавких металлов, из которых изготавливают металлические электротермические атомизаторы (МЭТА), в процессах пиролиза и атомизации элементов. Экспериментальное и теоретическое (II и IV уровень ТД подхода) изучение процессов, протекающих на поверхности МЭТА, позволило [18] сделать следующие выводы.

1. Поверхность МЭТА, изготовленных из Mo, W, Nb и Ta, является химически активной. Материал МЭТА участвует в реакциях металлотермического восстановления оксидов определяемых элементов и образования с ними двойных оксидных соединений шпинельного типа. Восстановительная активность тугоплавких металлов возрастает в ряду Mo, W, Nb и Ta, а склонность к образованию двойных соединений – в обратном порядке.

2. Использование активных МЭТА позволяет снизить температуры появления аналитических сигналов и пределы обнаружения аналитов по сравнению с инертным атомизатором, выполненным, например, из благородных металлов. Наибольший эффект может быть достигнут при определении труднолетучих элементов, имеющих высокие значения температур  $T_p$  (Al, Be, Si, Ti, V и др. [17]).

3. В соответствии с лучшей восстановительной активностью наилучшими для МЭТА аналитическими характеристиками обладают танталовые атомизаторы. Их преимущество перед часто применяемыми молибденовыми и вольфрамовыми атомизаторами в наибольшей мере проявляется для элементов, имеющих высокие значения температур  $T_p$ . Для легкоатомизируемых элементов, имеющих малые значения температур  $T_p$  (Ag, Au, Bi, Cd, Pb, Zn), не должно проявляться различий в условиях атомизации на данных МЭТА.

4. МЭТА и, особенно, танталовый атомизатор необходимо применять в конструкциях полужакранных и закрытых атомизаторов для определения

карбидообразующих элементов. Для элементов с высокими значениями температур  $T_p$  предпочтительнее использовать графитовые электротермические атомизаторы (ГЭТА). Для элементов с низкими значениями температур  $T_p$ , не должно проявляться существенных различий для МЭТА и ГЭТА.

5. Восстановительная активность атомизаторов существенно зависит от содержания примесного кислорода в ТД системе. Депрессирующее действие кислорода наиболее сильно должно проявляться для элементов, имеющих высокие значения температур  $T_p$ .

Результаты ТД изучения термохимических процессов на поверхности МЭТА подтверждаются данными термического и рентгеноструктурного анализа, а также экспериментальными данными по атомизации элементов в МЭТА [18, 29].

Накопленный опыт ТДМ использован при разработке пакета методических рекомендаций, предназначенного для комплектации промысленных АА спектрофотометров с ВСА [30]. Наряду с общими положениями по технике работы, пакет включает и конкретные методические условия определения 27 элементов. С помощью ТД оценок и прогнозных расчетов с последующей экспериментальной проверкой для определения элементов рекомендованы конкретные защитные атмосферы (аргоновая, азотная, аргоно-водородная). Показана роль и возможности модифицирования состава проб и газовой фазы атомизатора для улучшения условий пиролиза проб и атомизации элементов [20].

Одним из вопросов, который требует решения с использованием ТД подхода, является необходимость объяснения наблюдаемых для ВСА резко различных у разных элементов зависимостей между интегральным аналитическим сигналом и напряжением зарядки конденсаторов, импульсно питающих спираль на стадии атомизации. Наиболее вероятной причиной этого явления, не проявляющегося в ГЭТА при постоянном напряжении питания, является локальное превышение над атмосферным суммарного давления паров мгновенно испаряющейся пробы.

**Графитовая печь.** Одним из первых рассмотренных нами вопросов применительно к графитовой печи являлось изучение механизма действия аскорбиновой кислоты как модификатора матрицы [31]. На основании данных термического и рентгеноструктурного анализа, сопоставления результатов с литературными данными по АА спектрометрии и ТД характеристиками возможных химических реакций установлен по стадийный механизм действия аскорбиновой кислоты.

I стадия. При температуре до 470 К, что соответствует области термической

устойчивости аскорбиновой кислоты, она взаимодействует с рядом солей металлов. Если стандартный окислительно-восстановительный потенциал металлсодержащей системы превышает значение  $-0.2$  В, это приводит к экзотермическому восстановлению солей до металлов или до более низких степеней окисления металлов.

II стадия. При температуре выше 470 К соли или оксиды металлов взаимодействуют с аморфными карбонизированными продуктами пиролиза аскорбиновой кислоты. При этом, в соответствии с ТД разрешенностью процессов, происходят эндотермические реакции карботермического восстановления соединений аналита до металлов или карбидов, а для некоторых элементов – экзотермические реакции образования карбонатов. Газообразные продукты деструкции аскорбиновой кислоты практически не участвуют в процессах восстановления [31, 32].

Полученные на разных стадиях взаимодействия восстановленные формы определяемых элементов (металлы, карбиды, низшие оксиды) определяют изменение максимальной температуры стадии пиролиза, температуры появления аналитического сигнала, его амплитуды и формы по сравнению с данными, полученными при отсутствии в ГЭТА модификатора матрицы.

С использованием ТД модели граничного слоя на поверхности ВСА, покрытого слоем углерода [24], выполнено ТДМ процессов атомизации элементов в графитовой печи при давлении защитного газа до 1.0 МПа [33]. Показано, что с увеличением давления в ТД системе атомизатора происходит температурное запаздывание момента достижения максимального значения  $p(\text{Me})T$ , вследствие большей устойчивости конденсированных фаз. Это должно приводить к сдвигу температур появления и максимума аналитического сигнала в высокотемпературную область, что совпадает с экспериментальными данными других авторов [34]. По результатам ТДМ также установлено [35], что запаздывание появления аналитических сигналов при испарении пробы из полости графитовой капсулы [36] по сравнению с испарением с ее поверхности может быть обусловлено кратковременным повышением давления паровой фазы в полости капсулы в момент быстрого испарения пробы.

С другой стороны необходимы ТД расчеты термохимических процессов в ГЭТА при давлениях, существенно меньших атмосферного. Это связано с тем, что атомизацию элементов часто изучают методами, реализуемыми только при очень низких давлениях (например, масс-спектрометрия [32]). Естественно, при этом

возникает вопрос о правомерности сопоставления результатов, так как коммерческие ГЭТА обычно работают при атмосферном давлении. По нашему мнению, такие расчеты наиболее целесообразно выполнять с использованием IV уровня ТД подхода. Так, для системы  $Al - C - O - Ag$ , часто применяемой в качестве модельной при изучении процессов атомизации, выполнены расчеты равновесного состава в диапазоне температур 1000 - 3600 К, свидетельствующие о существенных различиях в поведении алюминия при  $10^5$  Па [37] и  $10^{-3}$  Па [38].

Результаты изучения термохимических процессов, протекающих в ГЭТА, полученные в последние годы с помощью ТД подхода [7], особенно IV уровня [39], достаточно значительны. Однако анализ соответствующих публикаций и собственный опыт ТДМ показали [40], что в целом данный вопрос в приложении к таким сложным неравновесным динамическим системам, какими являются коммерческие ГЭТА, методически не проработан. Это ведет к серьезным искажениям получаемой теоретической информации, а иногда и к ошибочным выводам.

Для решения задач методом равновесного ТДМ предложено [10, 40] разбивать ТД систему ГЭТА на локальные квазиравновесные области (ТД подсистемы), соответствующие основным стадиям термического преобразования пробы. В первом приближении это может быть граничный слой на поверхности ГЭТА и аналитическая зона. С использованием расчетных и экспериментальных данных удалось однозначно обосновать исходные соотношения основных и примесных компонентов в данных ТД подсистемах и дать конкретные методические рекомендации по проведению расчетов.

Для проверки правильности рекомендаций выполнен расчетный эксперимент по моделированию условий пиролиза и атомизации элементов в графитовой печи. По результатам расчетов для 48 элементов показано, что метод ТДМ позволяет установить ТД подсистему, определяющую стадию пиролиза, форму основных потерь анализа и даже максимальную температуру пиролиза. Но для ряда элементов расхождения с экспериментальными значениями этих температур, как и для ВСА [24], достаточно велики. По-видимому, это связано с погрешностями используемых ТД данных и ограничениями применяемой ТД модели, обусловленными неполным учетом потенциально возможных в равновесном состоянии конденсированных соединений, информация по которым пока ограничена. Расчетным экспериментом также показано, что обычно рекомендуемым режимам атомизации действительно соответствуют максимальные значения степени атомизации элементов.

С использованием предложенной

ТД модели выполнен расчет степени ионизации щелочных элементов и бария, а также концентрации электронов в аналитической зоне ГЭТА [41]. Полученные результаты по концентрациям электронов очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом поглощения микроволнового излучения. Выявлены возможности и ограничения ТД модели в описании процессов ионизации элементов в графитовой печи, связанные с высокой фоновой концентрацией электронов, создаваемой термоэмиссией стенок графитовой печи.

Наиболее серьезной проверке предложенная ТД модель подверглась при расчете температурной зависимости степени атомизации элементов  $(Me)=f(T)$  [42], вид которой определяется всеми термохимическими процессами, протекающими в широком диапазоне температур ГЭТА. Для 33 элементов получено хорошее совпадение данных ТДМ с экспериментальными результатами, в том числе и полученными другими авторами. Модель количественно описывает влияние химического состава аналитической зоны и температуры на величину  $(Me)$ , позволяет устанавливать вид соединений, подавляющих атомизацию элементов. Модель дает возможность прогнозировать вид температурной зависимости степени атомизации элементов при значительных вариациях условий атомизации и даже, как и в случае атомизации в пламенах, выявлять ошибочные ТД данные по некоторым индивидуальным соединениям. В ходе проделанной работы детально проанализированы недостатки и ограничения ТД модели процессов в ГЭТА, предложенной группой В. Фреха (Швеция) [39] и базирующейся на допущении установления равновесия во всем объеме графитовой печи.

Найденные принципы ТДМ процессов в граничном слое ГЭТА оказались возможным распространить на ТД модель условий определения кислорода в сверхпроводящих оксидах способом восстановительного плавления образца в графитовом тигле в токе инертного газа [43]. Показано, что модель позволяет рекомендовать оптимальную температуру анализа, химический состав системы, оценивать полноту конверсии кислорода в СО и применимость плавня, определять вид основных потерь кислорода. На основании расчетов показано, что метод пригоден для определения кислорода в оксидах типа  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,  $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$ , и не пригоден для  $Ba_2CaLaCu_3O_9$  из-за значительных потерь кислорода в виде  $LaO$ .

В большой серии работ группы Б.В. Львова [44] по газокарбидной теории восстановления оксидов элементов

постулировалось наличие в газовой фазе ГЭТА сверхравновесного содержания ряда компонентов ( $C$ ,  $C_2$  и др.), превышающего  $p(Me)$ . Это приводит, по мнению авторов теории, к резкому увеличению (также до сверхравновесного) концентрации карбидов и моноцианидов металлов, оцениваемой, тем не менее, из равновесия только одной реакции взаимодействия со сверхравновесным компонентом [7].

В работе [45] методом ТДМ показано, что в равновесных условиях независимо от исходного соотношения компонентов в ТД системе  $Al - C - O - N - Ar$ , реализуемой в ГЭТА, парциальное давление молекул различных карбидов алюминия на несколько порядков меньше  $p(Al)$ . С использованием IV уровня ТД подхода, позволяющего рассчитать равновесный состав многокомпонентной гетерогенной системы при наличии ограничений (верхнего и/или нижнего) уровня содержаний зависимых компонентов, установлено, что введение в ТД систему избыточного содержания  $C$ ,  $C_2$  или даже  $AlC_2$  не может привести к увеличению доли других карбидов алюминия в газовой фазе ГЭТА.

Отработанная ТД модель процессов в ГЭТА [10, 40] позволила детально рассмотреть явление взрывной атомизации элементов в ГЭТА. Показано, что появление "всплесков" атомарного поглощения обусловлено восстановительными процессами на поверхности ГЭТА, а резкое снижение амплитуды "всплесков" происходит вследствие связывания атомов металла кислородом в аналитической зоне печи в газообразные и даже конденсированные оксиды [46]. Наблюдаемые в ГЭТА экспериментально "всплески" для бинарных систем также хорошо описываются ТД моделью и объясняются конкуренцией процессов окисления и восстановления различных элементов. ТДМ подтверждает и невозможность наблюдения "всплесков" в МЭТА.

В настоящее время ведется оценка возможностей ТД модели процессов в электротермических атомизаторах и при описании температурной зависимости степени атомизации элементов в случае использования химически активных атмосфер (водорода, монооксида углерода, воздуха, галогенсодержащих газов, а также смесей перечисленных газов с аргоном или азотом) и применительно к металлургическим трубчатым атомизаторам.

**Пламя.** Химические пламена наиболее хорошо изучены среди других ИАВС [8]. Однако обширная информация об их характеристиках и поведении анализируемых элементов нуждается в систематизации, позволяющей аналитику как иметь полное представление о множественности и закономерностях протекающих термохимических процессов, так и прогнозировать оптимальные условия определения элементов в конкретных условиях. Существуют и спорные вопросы как, например, роль образующихся в пламенах газообразных карбидов и моноцианидов, конденсированного пироуглерода в процессах атомизации

элементов. И, наконец, есть потребность в быстром получении характеристик новых пламен, перспективных в атомной и молекулярной спектроскопии.

Стационарный массоперенос вещества и установившийся режим энергообмена позволяют подходить к обычно используемым в атомной спектроскопии пламенам как к квазиравновесным замкнутым адиабатическим ТД-системам [47]. Имеющиеся сейчас справочные ТД-данные и функции газообразных индивидуальных веществ, образование которых в пламенах потенциально возможно, позволяют наиболее эффективно решать аналитические задачи с использованием IV уровня ТД-подхода. При задании исходного состава ТД-системы численно равного массовой скорости потоков окислителя, горючего газа, пробосодержащего водного аэрозоля (с учетом эффективности распыления) и принятия обычных допущений, идеализирующих процесс (испарение попавшего в пламя аэрозоля считается полным, распределение изучаемых элементов в пламени - равномерным, поступление компонентов воздуха в пламена отсутствует), результаты расчетов адекватно описывают эксперимент [47,47].

В работах [48,49] выполнен методом ТДМ с использованием современного набора согласованных ТД-данных расчет адиабатической температуры и состава широко применяемого пламени ацетилен - оксид азота (I). Полученные результаты достаточно близко совпадают с известными расчетами [50], однако отмечены существенные расхождения (на 1-3 порядка) в  $p(C_2)$  и  $p(CN)$ , обусловленные использованием нами уточненных ТД-данных по этим радикалам. Необходимо отметить, что именно равновесные значения  $p(C_2)$  и  $p(CN)$  используются аналитиками для оценки с использованием ТД-подхода II-го уровня депрессирующего влияния образования карбидов и моноцианидов металлов.

Наиболее интересным и плодотворным представляется применение ТДМ к изучению поведения анализируемых элементов в пламенах с возможностью перехода от равновесного состава ТД-системы к аналитическому сигналу. Так, для ТДМ процессов атомизации [48,49] была выбрана группа из 16 элементов ( $Al$ ,  $B$ ,  $Be$ ,  $Cr$ ,  $Ge$ ,  $Hf$ ,  $Mg$ ,  $Mo$ ,  $Nb$ ,  $Si$ ,  $Sn$ ,  $Ta$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $Zr$ ), существенно отличающихся по рекомендуемому для определения составу пламени ацетилен - оксид азота (I), экспериментальным характеристическим концентрациям, а также разнообразию возможных молекулярных форм их соединений в пламени: оксиды, карбиды, нитриды, гидриды, гидрооксиды. Расчет равновесного состава пламени в присутствии изученных элементов позволил установить зависимость содержания металлосодержащих компонентов и ( $Me$ ) от состава пламени (соотношение углерод/кислород =  $C/O$ ). Это дало возможность рассчитать ход изменения сигналов поглощения элементов  $A(Me)$  в зависимости от соотношения  $C/O$ . Показано [48,49] достаточно хорошее совпадение расчетных и

экспериментальных зависимостей  $A(\text{Me})=f(\text{C/O})$ , а также областей C/O, обеспечивающих оптимальные по пределу обнаружения условия определения элементов. С учетом расчетных значений (Me) получена линейная зависимость между экспериментальными значениями и теоретическими оценками характеристических концентраций элементов. Все эти результаты подтверждают правильность результатов ТДМ процессов атомизации и, соответственно, выполнение равновесной ТД-концепции испарения элементов в пламени.

В развитие этих работ осуществлены [51] аналогичные расчеты атомизации еще 42 элементов в пламени ацетилен - оксид азота (I). Обобщенная сводка полученных результатов приведена в статье [47]. Систематические исследования атомизации большой группы элементов в данном пламени показали, что значения характеристических концентраций элементов определяются в первую очередь индивидуальными свойствами атомов и их спектральных линий, и только для В, Hf, Si, Ta, W, Zr предел обнаружения существенно (до 10 раз и более) ограничивается их эффективностью атомизации. Газообразные и конденсированные нитриды изученных элементов не оказывают существенного влияния на (Me). Газообразные карбиды значимо определяют (Me) для В, Be и Si, а конденсированные - для Hf, Nb, Ta, W, Zr. Влияние ионизации на значение (Me) значимо только для элементов, имеющих потенциал ионизации менее 6.2 эВ.

Аналогичного вида систематические расчеты выполнены для характеристик пламени ацетилен - воздух и атомизации в нем 58 элементов [52]. И в этом случае для подавляющего числа элементов наблюдается [47,52,53] хорошее совпадение модельных представлений с экспериментальными данными. При наличии существенных расхождений, как это выявлено на примере кальция [53], обнаруживаются ошибки ТД-модели (погрешности в ТД-функциях и данных, отсутствие в расчетах некоторых металлсодержащих индивидуальных веществ). Это является еще одним подтверждением правомерности применения ТДМ к пламенам. Зависимости парциальных давлений металлсодержащих компонентов в пламени от соотношения C/O дают наглядное представление о протекающих термодимических процессах и могут быть весьма полезны при обучении аналитиков [54].

Методом ТДМ изучено поведение в данном пламени щелочных и щелочно-земельных элементов в присутствии избытка хлорсодержащих анионов [55]. Установлено, что щелочные металлы связываются в молекулы MeCl, содержание которых максимально при C/O=1.33-1.00. Степень депрессирующего влияния на атомизацию элементов убывает в ряду  $\text{Li} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ . Ca, Sr и Ba в диапазоне C/O=1.99-1.14

связаны преимущественно в молекулы MeCl, а при меньших значениях C/O - в молекулы MeOCl. Образование в пламени ацетилен - воздух хлорсодержащих соединений для Mg не характерно. Определена степень конвертирования всех указанных металлов в хлорсодержащие соединения.

В работе [35] выдвинуто предположение, что известный факт образования пироуглеродной пленки на частицах аэрозоля в пламени обусловлен охлаждением продуктов сгорания на поверхности частиц аэрозоля. Результаты ТДМ для пламен ацетилен - воздух и ацетилен - оксид азота (I) показывают [47], что это действительно возможно даже у пламен, обедненных топливом (C/O < 1). Однако влияние пироуглеродной пленки на величину аналитического сигнала в обычных условиях спектрофотометрии должно быть мало и одинаково для всех определяемых элементов пробы [47,48].

С использованием метода ТДМ для малоизученных пламен метилацетилен - воздух [56] и пропан(бутан) - оксид азота (I) [57], работать с которыми можно на серийной аппаратуре, рассчитан ход изменения адиабатической температуры горения, состава газов пламени и показателя  $\eta_T/\eta_{298}$  с введением и без введения аэрозоля в зависимости от соотношения C/O [47,58]. Показатель  $\eta_T/\eta_{298}$  характеризует изменение числа молей смеси при сгорании при температуре  $T$  и используется для оценки величины аналитического сигнала при расчете фактора переноса.

ТДМ показало [8,47,56], что по температурным характеристикам и значениям показателя  $\eta_T/\eta_{298}$  указанные пламена должны несколько уступать таким распространенным пламенам, как ацетилен - воздух и ацетилен - оксид азота (I). Систематический расчет атомизации 58 элементов, хода значений (Me) и сигналов поглощения в зависимости от соотношения C/O позволил рекомендовать оптимальные условия определения изученных элементов в пламенах метилацетилен - воздух и пропан(бутан) - оксид азота (I), сделать заключение, что круг определяемых в них элементов прогнозируется тот же, что и для пламени ацетилен - воздух. Для пламени метилацетилен - воздух выполнена [47,56] расчетная оценка пределов обнаружения элементов относительно пламени ацетилен - воздух.

С использованием метода ТДМ изучены [59] характеристики сравнительно безопасного пламени ацетилен - оксид азота (II), имеющего малую скорость (87 л/с) и высокую максимальную температуру горения (3353 K), перспективного для определения трудноатомизируемых элементов. Показано, что характер и степень изменения температуры данного пламени, а также показателя  $\eta_T/\eta_{298}$  при вариации значений C/O полностью аналогичны зависимостям для пламени ацетилен - оксид азота (I). Для В, Hf, Nb и Р в



пламени ацетилен - оксид азота (II) должно существенно повыситься значение (Me) по сравнению с пламенем ацетилен - оксид азота (I). Для Al, Ta, Zr этот эффект должен быть незначительным. Для Gd и Si прогнозируется снижение (Me), что обусловлено увеличением степени ионизации Gd и повышением  $p(\text{SiO})$  в равновесном составе продуктов. Степень атомизации вольфрама должна оставаться очень низкой ( $<0.1$ ). Расчетные условия атомизации элементов в пламени пропан(бутан) - оксид азота (II) прогнозируются [60] полностью аналогичными пламени пропан(бутан) - оксид азота (I).

Таким образом, использование IV уровня ТД-подхода к систематическому изучению поведения анализируемых элементов в пламенах позволило получить достаточно много новой полезной информации. В настоящее время изучается возможность описания характеристик пламен с органическими добавками, диффузионных и разделенных пламен, что позволит прогнозировать оптимальные условия определения элементов методом молекулярного спектрального анализа в полости (MECA).

#### **Высокочастотный факельный разряд.**

Разряды подобного типа, применяемые в атомно-эмиссионной спектроскопии, являются, как правило, неравновесными: температура электронов в плазме превышает температуру газа [3]. Однако постоянный подвод энергии и режим массопереноса как для пламени, наблюдаемые значительные взаимные влияния элементов позволяют надеяться на возможность адекватности описания термодимических процессов в разряде с использованием равновесной термодинамики.

В работе [61] опробована возможность равновесного моделирования термодимических процессов в высокочастотном (20 МГц) факельном разряде при эмиссионном спектральном определении основных компонентов магнитных сплавов лантан-кобальт (50-90 масс. % кобальта), вводимых в разряд непрерывно в виде аэрозолей водных растворов. Методика анализа была описана в работах [3,62]. Оптимальные условия определения, обеспечивающие высокие значения тангенса угла наклона нелинейного градуировочного графика [63], полученного измерением эмиссии полосы LaO и атомных линий кобальта, были подобраны экспериментально методом многофакторного планирования эксперимента.

ТДМ показало [61], что при определенных сочетаниях компонентов в ТД-системе факельного разряда возникают уникальные условия, приводящие вследствие конкуренции процессов ионизации атомов Co и молекул LaO к резкому возрастанию крутизны градуировочного графика.

Рассчитанный из данных ТДМ градуировочный график практически совпадает с экспериментальным.

Исходя из опыта ТДМ процессов в высокочастотном факельном разряде представляется целесообразным проведение расчетов термодимических процессов для спектроскопии индуктивно-связанной плазмы в варианте эмиссии атомов и масс-спектроскопии. Решаемые задачи - это учет ионизационных влияний, подбор элементов внутреннего стандарта, оптимизация способов перевода конденсированной пробы в газовую фазу, определение соотношений  $\text{Me}^{++}/\text{Me}^{+}$ ,  $\text{Me}^{+}/\text{MeO}^{+}$  в плазме разряда, изучение роли скиммера в изменении состава плазмы.

**Дуговой разряд.** При ТД-описании термодимических процессов в случае широко применяемого способа испарения пробы в дуговой разряд из электрода или кратера электрода возникает ряд серьезных трудностей, обусловленных следующими факторами [9,64]:

- неопределенностью степени участия в процессах материала электродов, атмосферы, термодимических реагентов;
- существованием различных температурных зон и градиентов температур в теле электрода;
- множественностью возможных термодимических реакций при испарении пробы, что требует учета возможности образования различных конденсированных соединений, ТД-функции и данные которых далеко не всегда полностью или точно известны;
- непрерывным изменением состава плазмы и пробы в процессе испарения последней в силу открытости ТД-системы, что ведет к изменению температуры и концентрации электронов в плазме разряда.

Для частичного преодоления этих трудностей предложено [9], как и в случае графитовой печи, разбивать задачу в простейшем случае на два основных этапа (ТД-подсистемы): процессы в самом электроде или его кратере, описываемые моделью граничного слоя [10,40], и процессы в плазме разряда. Термодимическая идентичность процессов поступления компонентов пробы из граничного слоя позволяет обоснованно проводить сравнительное ТД-изучение таких источников, как ГЭТА и дуговой разряд с графитовыми электродами [19]. Необходимо только принимать во внимание, что любые термодимические реакции, переводящие аналит в газообразное состояние, способствуют его выходу из граничного слоя. Это благоприятно в случае дугового разряда, так как при температуре плазмы (5000-7000 К) достигается полная диссоциация подавляющего большинства металлсодержащих молекул. Образование молекулярных газообразных форм аналита в граничном слое ГЭТА ведет к резкому

увеличению потерь, так как температура газовой фазы обычно меньше температуры поверхности атомизатора.

Сопоставительный анализ термохимических процессов в граничном слое для дугового разряда и ГЭТА позволил установить [19], что при поступлении пробы из электрода или его кратера процессы испарения и диссоциации конденсированных проб являются первичными по отношению к установлению равновесия. Наличие в ТД-системе других компонентов, не взаимодействующих в этом диапазоне температур с анализом, не может изменить характер его поступления в разряд. Оценен вклад различных реакций в формировании парциального давления металлсодержащих форм  $p(\text{MeX}_n)$  в плазме разряда. Результаты численной оценки  $p(\text{MeX}_n)$  для большой группы элементов хорошо коррелируют с экспериментальными пределами обнаружения примесей в графитовом порошке методом эмиссионного спектрального анализа. Однако оценить уровень  $p(\text{MeX}_n)$  при наличии термохимического взаимодействия с компонентами матрицы, химически активными добавками и атмосферой таким способом практически невозможно. Это можно выполнить только с использованием метода ТДМ.

При ТДМ испарения элементов из кратера электрода в режиме граничного слоя наблюдается хорошая корреляция между расчетными кривыми  $p(\text{MeX}_n)=f(T)$  и экспериментальными зависимостями интенсивности спектральных линий от времени (температуры) испарения [9,26,64]. Наиболее продуктивно и перспективно применение ТДМ здесь для подбора термохимических реагентов с целью улучшения летучести анализа и связывания в труднодиссоциируемые соединения матрицы и (или) "третьих" элементов [9]. Это позволяет, по сравнению с обычно применяемым для этих целей ТД-подходом II-го уровня [8], проводить количественное сравнение действия реагентов и прогнозировать некоторые компромиссные условия испарения группы элементов с учетом возможности участия в термохимических реакциях всех составляющих ТД-системы.

Серии расчетов, выполненные с использованием ТД-подхода IV-го уровня, показали [9], что результаты моделирования близки к эксперименту при достижении совпадения концентрации электронов. Это может быть достигнуто, как показано для нескольких отработанных дуговых режимов [65] с хорошо известными значениями эффективных температур и концентраций электронов, при определенном сочетании компонентов ТД-системы плазмы дугового разряда (часть испаренной пробы и атмосфера). Однако определить этот состав без учета кинетики массопереноса первоначально казалось

невозможным.

В настоящее время установлено, что для задания состава плазмы дугового разряда с достаточной точностью можно воспользоваться закономерностями испарения соединений, установленных нами при изучении характеристик атомизации ВСА [16]: логарифмы парциальных давлений металлсодержащих форм при двух температурах испарений линейно связаны между собой с высокими значениями коэффициентов корреляции. Это дает возможность обоснованно перейти от состава исходной пробы в кратере электрода (состава граничного слоя) к исходному составу плазмы разряда, обеспечивающей эмиссию атомных, молекулярных и ионных линий. Последующее определение методом ТДМ  $p(\text{Me})$  и  $p(\text{Me}^+)$  анализа в плазме разряда, а также концентрации электронов, дает возможность проведения расчета интенсивности спектральных линий [66] и позволяет теоретически оптимизировать режимы методических условий определения микропримесей. Полная модель будет опубликована в статье А.А.Пупышева, Н.Л.Васильевой, В.Н.Музгина. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в дуговом разряде с испарением вещества пробы из электрода // Ж. аналитической химии. 1997. Т.52. N.6.

## ВЫВОДЫ

Обобщены результаты исследований авторов по разработке методических приемов термодинамического описания термохимических процессов в источниках атомизации и возбуждения спектров (вольфрамовый спиральный атомизатор, графитовая печь, пламя, высокочастотный факельный и дуговой разряды). Результаты работы систематизируют знания по поведению многих элементов в данных источниках, объясняют наблюдаемые явления, оказывают существенную помощь при обучении аналитиков, позволяют прогнозировать поведение элементов при изменении условий (химический состав, температура, давление) и целенаправленно подбирать оптимальные режимы анализа. Намечены ближайшие пути развития исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лисиенко Д.Г. Исследование и разработка спектрального метода анализа суспензий порошковых проб в высоковольтном искровом разряде. Дис. ... канд. хим. наук. -Свердловск: УПИ, 1971 178 с.
2. Атнашев Ю.Б. Исследование процессов поступления вещества и возбуждения его спектра в газовом разряде с полым катодом. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. -Свердловск: УПИ,

1973. 167 с.
3. Пупышев А.А. Исследование и разработка спектрального метода анализа растворов в высокочастотном факельном и дуговом стабилизированных разрядах. Дис. ... канд. хим. наук. -Свердловск:УПИ, 1973. 151с.
4. Музгин В.Н., Атнашев Ю.Б. // Известия АН СССР, сер. физ. 1984. Т.48, N 7. С.1321.
5. Атнашев Ю.Б. // Заводск. лаборатория. 1989. Т.55, N 9. С.37.
6. Атнашев Ю.Б. Импульсный вольфрамовый спиральный атомизатор: теория, аппаратура и аналитическое применение в атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии. Дисс. ... докт. техн. наук в форме научного доклада. -М.: ГИРЕДМЕТ, 1991. 33 с.
7. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Заводск. лаборатория. 1989. Т.55, N.9.С.27.
8. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Деп. ВИНТИ 14.01.93. N 69-B93.
9. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Сибирск. хим. журнал. 1992. N 1. С.135.
10. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Ж. аналит. химии. 1993. Т.48, N.5.С.774.
11. Muzgin V.N., Atnashev Yu.B., Korepanov V.E., Pupyshv A.A. // Talanta.1987. V.34, N 1. P.197.
12. Атнашев В.Б., Музгин В.Н., Атнашев Ю.Б. / Ж. аналит. химии. 1982. Т.37, N 9. С.1590.
13. Музгин В.Н., Атнашев Ю.Б., Пупышев А.А. и др. // Ж. аналит. химии.1986. Т.41, N 10. С.1798.
14. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Атнашев В.Б. и др. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 10.04.86. N 473-хп-86.
15. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Атнашев В.Б. / Ж. аналит. химии. 1986. Т.41, N 11. С.1974.
16. Пупышев А.А. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 06.01.88. N 14-хп-88.
17. Пупышев А.А., Астахова И.В., Абрамович И.А. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 27.08.87. N 926-хп-87.
18. Пупышев А.А. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 09.06.88. N 578-хп-88.
19. Музгин В.Н., Пупышев А.А. // Физические аспекты атомно-эмиссионного спектрального анализа. Вильнюс: изд. ИФ АН ЛитССР. 1988. С.69.
20. Пупышев А.А. // Применение атомно-абсорбционного метода анализа в народном хозяйстве. Тез. докл. II Всес. семинара. - Черкассы: ОНИИТЭХим, 1988. С.43.
21. Пастухович А.Ю., Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Там же. С.57.
22. Пупышев А.А., Пастухович А.Ю., Музгин В.Н. // Ж. аналит. химии.1989. Т.44, N 12. С.2215.
23. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Пастухович А.Ю. // Методы анализа полупроводниковых и технических материалов. -Новосибирск: изд. ИНХ СО АН СССР, 1987. С.108.
24. Пупышев А.А., Богатырева Т.А. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 19.01.89. N 102-хп-89.
25. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. -М.: Наука, 1982. 263 с.
26. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Астахова И.В. и др. // XX Всес. съезд по спектроскопии. Тез. докл. Ч.2. -Киев: Наук. Думка, 1988. С.303.
27. Богатырева Т.А., Пупышев А.А., Конобеева С.Г. и др. // Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии на ЭВМ. Тез. докл. II Всес. совещ. Ч.1. -Иркутск: АН СССР, 1988. С.147.
28. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геологии. - Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
29. Пупышев А.А. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 12.05.87. N 517-хп-87.
30. Пупышев А.А., Бешенцева Н.В. // Аналитика Сибири - 90. Тез. докл. III Регион. конф.Ч.1. Методы анализа. -Иркутск: АН СССР, 1990. С.108.
31. Пупышев А.А. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 27.11.89. N 950-хп-89.
32. Пупышев А.А., Ярмошенко И.В. // Деп. ВИНТИ 7.07.93. N 1910-B93.
33. Пупышев А.А., Костенко Т.К. // Тез. докл. IX Тамбовской обл. н.-техн. конф. по спектр. - Тамбов: ТИХМ, 1990. С.14.
34. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Bertels P.S. // Spectrochim. Acta.1977. V.32B, N 5-6. P.257.
35. Пупышев А.А. // Анализ - 90. Современные методы анализа металлов, сплавов, объектов окружающей среды. Тез. докл. Всес. конф. Ч.II. -Ижевск: АН СССР, 1990. С.324.
36. Карманова Н.Г. Прямой атомно-абсорбционный анализ геологических объектов на содержание микроэлементов с атомизатором графитовая капсула-пламя. Дисс. ... канд. техн. наук. -Улан-Удэ: Бурят. филиал геол.ин-т, 1986. 173 с.
37. Пупышев А.А., Мамаева С.В. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 24.04.92. N 145-хп-92.
38. Пупышев А.А., Мамаева С.В. // Деп. ВИНТИ 16.06.93. N 1650-B93.
39. Frech W., Lundberg E., Cedergren A. // Prog. analyt. atom. Spectrosc. 1985. V.8, N 3-4. P.257.
40. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 30.06.92. N 202-хп-92.
41. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Ж. аналит. химии. 1994. Т.49. N.10. С.1077.
42. Пупышев А.А., Васильева Н.Л., Каленникова Н.В. и др. // Деп. ВИНТИ 07.06.93. N 1526-B93.
43. Пупышев А.А., Суриков В.Т., Салимова И.Г. // Физико-химические свойства и синтез высокотемпературных сверхпроводящих материалов. -Екатеринбург: РИО ИХТ УрО РАН, 1991. С.170.
44. L'vov B.V. // J. of analytical atomic Spectrometry. 1987. V.2, N 3. P.95.
45. Пупышев А.А., Лончих Б.Е. // Новые методы анализа высокочистых и технических материалов. -Новосибирск: изд. ИНХ СО АН

- СССР, 1990. С.47.
46. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Материалы VIII Межд. семинара по атомно-абсорбционной спектрометрии. -Санкт-Петербург: изд. С-ПТУ, 1992.С.45.
  47. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Васильева Н.Л. и др. // Ж. аналит.химии. 1992. Т.47, N 8. С.1378.
  48. Пупышев А.А., Москаленко Н.И., Музгин В.Н. и др. // Ж. аналит.химии. 1990. Т.45, N 12. С.2389.
  49. Пупышев А.А., Москаленко Н.И., Музгин В.Н. и др. // Деп. ОНИИТЭХим (Черкассы) 30.03.89. N 321-хп-89.
  50. Львов Б.В., Кругликова Л.П., Ползик Л.К. и др. // Ж. аналит. химии. 1975. Т.30, N 5. С.846.
  51. Пупышев А.А., Васильева Н.Л. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 30.09.91. N 449-хп-91.
  52. Пупышев А.А., Костенко Т.К. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 30.09.91. N 448-хп-91.
  53. Пупышев А.А., Караваева И.Г. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 08.02.92. N 3-хп-92.
  54. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Проблемы преподавания аналитической химии. Тез. докл. III Межгосуд. конф. -Екатеринбург: РАН; 1993. С.84.
  55. Пупышев А.А., Губанова А.Н., Быльченко К.Ф. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 27.07.92. N 239-хп-92.
  56. Пупышев А.А., Костенко Т.К., Мельникова Е.К. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 17.10.91. N 462-хп-91.
  57. Пупышев А.А., Костенко Т.К., Обогрелова С.А. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 17.10.91. N 461-хп-91.
  58. Пупышев А.А., Костенко Т.К., Мельникова Е.К. // Атомно-абсорбционный анализ и его применение в народном хозяйстве. Тез. докл. III Всес. н.-техн. конф. -Северодонецк: АН СССР, 1991. С.48.
  59. Пупышев А.А., Губанова А.Н., Быльченко К.Ф. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 27.07.92. N 240-хп-92.
  60. Пупышев А.А., Губанова А.Н., Быльченко К.Ф. // Деп. ФилНИИТЭХим (Черкассы) 12.02.93. N 35-хп-93.
  61. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Ж. приклад. спектроскопии. 1990. Т.52, N 5. С.716.
  62. Пупышев А.А., Музгин В.Н. // Ж. аналит. химии. 1973. Т.28, N 5. С.890.
  63. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Золотавин В.Л. // Ж. приклад.спектроскопии. 1973. Т.19, N 6. С.983.
  64. Pupyshv A.A. // XI Conference on analytical atomic Spectroscopy.-M: Nauka, 1990. P.66.
  65. Швангирадзе Р.Р., Высокова И.Л., Тришутина О.А. // Ж. приклад. спектроскопии. 1977. Т.27, N 2. С.201.
  66. Шалкаускас Ю.С. Моделирование интенсивности линий в термической плазме искровых источников для эмиссионного атомного спектрального анализа. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Вильнюс: ИФ АН ЛитССР, 1985.145 с.

### **СИСТЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО АНАЛИЗА КАЧЕСТВА УГЛЕЙ**

Предназначается для экспресс анализа угля как сырья коксохимических производств; базируется на обобщении результатов фундаментальных исследований молекулярного строения углей;

использует экспериментальные данные молекулярного спектрального анализа углей;

обеспечивает определение химико-технологических характеристик углей благодаря специально разработанному программному обеспечению, реализующему установленные авторами зависимости технологических свойств от молекулярных структурных параметров;

позволяет в течение 1.5 часов в автоматизированном режиме подготовить и проанализировать образец угля и получить набор из 25 параметров полностью описывающих свойства угля.

Набор включает:

- пять классификационных параметров углей;
- содержание четырех основных химических элементов в органической массе углей;
- содержание семи важнейших компонентов (от Г до Т) угольных смесей;
- девять прогнозных значений о выходах из углей продуктов коксования в стандартных условиях.

Система успешно эксплуатируется в производственных условиях на ряде металлургических комбинатов Урала; Сибири и Республики Казахстан.

Система поставляется разработчиками "под ключ" в аттестованном состоянии. Проводится обучение персонала.

**620219,г.Екатеринбург,ул.8 Марта,14, ВУХИН.Тел.(34-32)51-84-30**

**Попов В.К., Бутакова В.И., Капусткин В.К., Кабалина Т.А.**